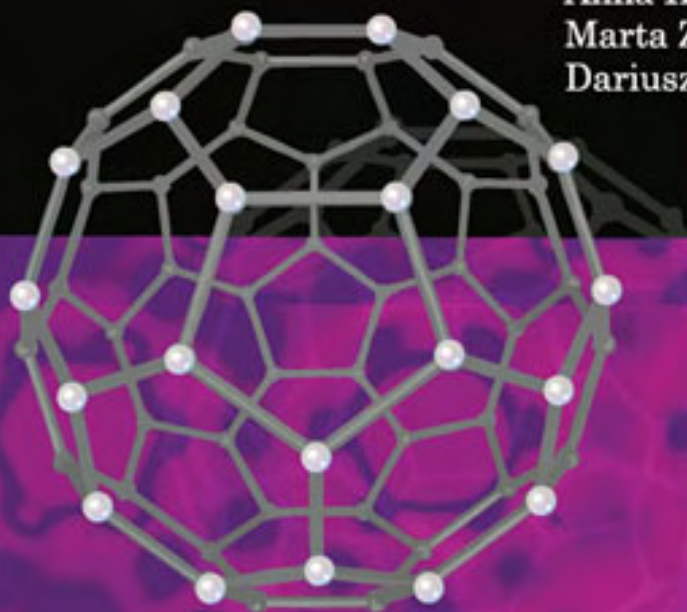


# CHEMIA OBLICZENIOWA

w laboratorium organicznym

Anna Kaczmarek-Kędziera  
Marta Ziegler-Borowska  
Dariusz Kędziera



Wydawnictwo Naukowe  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

# Chemia obliczeniowa w laboratorium organicznym

---

Anna Kaczmarek-Kędziera  
Marta Ziegler-Borowska  
Dariusz Kędziera



WYDAWNICTWO NAUKOWE  
UNIwersytetu MIKOŁAJA KOPERNIKA

Toruń 2014

Recenzenci:

Wojciech Bartkowiak

Marek Zaidlewicz

Redaktor:

Elżbieta Kossarzecka

Projekt okładki:

Tomasz Jaroszewski

@Copyright by Wydawnictwo Naukowe UMK

Toruń 2014

ISBN 978-83-231-3114-4

Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

Redakcja: ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń

tel. +48 56 611 4295, fax +48 56 611 4705

e-mail: [wydawnictwo@umk.pl](mailto:wydawnictwo@umk.pl)

Dystrybucja: ul. Reja 25, 87-100 Toruń

tel./fax +48 56 611 4238, e-mail: [books@umk.pl](mailto:books@umk.pl)

[www.wydawnictwoumk.pl](http://www.wydawnictwoumk.pl)

Druk: Wydawnictwo Naukowe UMK

ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń

tel. +48 56 611 2215

# Spis treści

<b>Wprowadzenie</b>	<b>9</b>
<b>Przedmowa</b>	<b>11</b>
<b>1 Elementy chemii kwantowej</b>	<b>17</b>
1.1. Energia układu . . . . .	19
1.2. Powierzchnia energii potencjalnej . . . . .	24
1.3. Warsztat z narzędziami . . . . .	27
1.3.1. Metoda wariacyjna . . . . .	28
1.3.2. Szeregi funkcyjne . . . . .	29
1.3.3. Rachunek zaburzeń . . . . .	31
1.4. Przybliżenie jednoelektronowe . . . . .	32
1.5. Bazy funkcyjne . . . . .	38
1.6. Metody chemii kwantowej . . . . .	43
1.6.1. Sposoby uwzględniania korelacji elektronowej .	45
1.6.2. Teoria funkcyjna gęstości . . . . .	47
<b>2 Opis układów <math>\pi</math>-elektronowych</b>	<b>51</b>
2.1. Przybliżenie $\pi$ -elektronowe . . . . .	51
2.2. Metoda Hückla . . . . .	52
2.2.1. Cząsteczka etylenu . . . . .	54
2.2.2. Annuleny . . . . .	61
2.2.3. Widmo absorpcyjne . . . . .	62
2.2.4. Rozkład ładunku $\pi$ -elektronowego	
Rząd wiązania $\pi$ . . . . .	65

<b>3</b>	<b>Struktura pojedynczej cząsteczki</b>	<b>71</b>
3.1.	Wstęp . . . . .	71
3.2.	Współrzędne kartezjańskie i wewnętrzne . . . . .	74
3.3.	Gaussian09 — struktura inputu . . . . .	81
3.4.	Gaussian09 — energia układu . . . . .	83
3.5.	Gaussian09 — optymalizacja geometrii . . . . .	115
3.5.1.	Aldehyd octowy . . . . .	116
3.5.2.	(1S)-(-)- $\alpha$ -Pinen . . . . .	131
3.6.	Gaussian09 — analiza drgań harmoniczych . . . . .	140
3.6.1.	Aldehyd octowy . . . . .	142
3.7.	Gaussian09 — stan przejściowy . . . . .	157
3.7.1.	Amoniak . . . . .	158
3.7.2.	Aldehyd 3-aminoakrylowy . . . . .	164
3.8.	Gaussian09 — analiza powierzchni energii potencjalnej	167
3.8.1.	Glicyna . . . . .	167
3.9.	Gaussian09 — skan powierzchni energii potencjalnej	173
3.9.1.	Oddziaływanie benzenu z kationem sodu . . . . .	173
3.9.2.	1,2-Dichloroetan . . . . .	177
3.10.	Gaussian09 — ścieżki reakcji . . . . .	184
<b>4</b>	<b>Właściwości spektroskopowe cząsteczek</b>	<b>193</b>
4.1.	Gaussian09 — widmo UV . . . . .	193
4.1.1.	Etylen . . . . .	195
4.1.2.	Izopren . . . . .	202
4.1.3.	Metyloheksahydronaftalenon . . . . .	208
4.2.	Gaussian09 — widmo NMR . . . . .	211
4.2.1.	2-Buten — przesunięcie chemiczne w $^1\text{H}$ NMR	214
4.3.	Gaussian09 — skręcalność właściwa . . . . .	223
4.3.1.	Kwas (S)-(-)-parakonowy . . . . .	228
<b>5</b>	<b>Cząsteczka w otoczeniu chemicznym</b>	<b>237</b>
5.1.	Słabe oddziaływania międzymolekularne . . . . .	237

---

5.1.1.	Gaussian09 — energia oddziaływania międzymolekularnego . . . . .	243
5.1.2.	Gaussian09 — zautomatyzowany sposób liczenia oddziaływań . . . . .	251
5.1.3.	Gaussian09 — skan oddziaływania po odległości	254
5.2.	Gaussian09 — modelowanie efektów rozpuszczalnikowych . . . . .	259
5.2.1.	Optymalizacja geometrii w rozpuszczalniku . . . . .	262
5.2.2.	Swobodna entalpia solwatacji . . . . .	266
5.2.3.	Wpływ efektów rozpuszczalnikowych na stan równowagi chemicznej . . . . .	269
5.2.4.	Wpływ efektów rozpuszczalnikowych na wysokość barier rotacji . . . . .	272
5.2.5.	Widmo IR w fazie skondensowanej . . . . .	273
5.2.6.	Przesunięcie solwatochromowe . . . . .	279
5.2.7.	Wpływ rozpuszczalnika na położenie sygnałów NMR . . . . .	282
5.2.8.	Wpływ rozpuszczalnika na skręcalność . . . . .	283
<b>6</b>	<b>Chemia obliczeniowa w pracy eksperymentalnej</b>	<b>287</b>
6.1.	Lipofilowość . . . . .	287
6.1.1.	Zasady kwasów nukleinowych . . . . .	289
6.2.	Kwasowość/zasadowość . . . . .	292
6.2.1.	Deprotonowanie pirołu . . . . .	292
6.2.2.	Stała protolizy . . . . .	300
6.2.3.	Potencjał redox . . . . .	302
6.3.	Reaktywność produktów pośrednich . . . . .	303
6.4.	Reaktywność układów aromatycznych . . . . .	305
6.4.1.	Aromatyczność układów organicznych . . . . .	305
6.4.2.	Substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym . . . . .	314
6.4.3.	Substytucja elektrofilowa w układach heterocyklicznych . . . . .	317

---

6.5. Opis układów otwartopowłokowych . . . . .	318
6.5.1. Kation, rodnik i anion allilowy . . . . .	321
6.6. Reakcje pericykliczne . . . . .	327
6.6.1. Reakcje cykloaddycji . . . . .	328
6.6.2. Reakcje elektrocyklizacji . . . . .	339
<b>7 Zadania i ćwiczenia</b>	<b>345</b>
<b>A Linux: Rzecz o wolności</b>	<b>361</b>
A.1. Logowanie . . . . .	361
A.2. Komunikacja pomiędzy maszynami . . . . .	362
A.2.1. ssh, scp . . . . .	362
A.2.2. Window(s) na świat: PuTTY, WinSCP . . . . .	364
A.3. Podstawowe komendy . . . . .	364
A.4. Edytor tekstu . . . . .	367
A.5. Inne przydatne narzędzia . . . . .	370
<b>B Rozwiązania zadań</b>	<b>375</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>413</b>
<b>Indeks rzeczowy</b>	<b>433</b>
<b>Ilustracje</b>	<b>439</b>

# Wprowadzenie

Dzięki stałemu rozwojowi metod chemii kwantowej oraz szybko rosnącej mocy obliczeniowej maszyn cyfrowych coraz bardziej możliwe staje się praktyczne realizowanie proroczej wizji Paula Diraca z 1929 roku, głoszącej, że rozwiązywanie równań mechaniki kwantowej pozwoli na przewidywanie wszelkich właściwości chemicznych. Odnosi się to szczególnie do molekuł organicznych, odgrywających istotną rolę w biologii i medycynie.

Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych stanowią już dzisiaj alternatywne źródło informacji o strukturze trwałych związków chemicznych, stanów przejściowych, mechanizmach reakcji chemicznych, widmach w podczerwieni, Ramana, NMR, energii oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wielu innych właściwości chemicznych i fizycznych. Może to być szczególnie cenne, gdy doświadczalne informacje są niedostępne. Niemniej, wiele interesujących wielkości fizycznych i chemicznych oraz dużych układów molekularnych pozostaje ciągle poza zasięgiem aktualnie dostępnych teorii i programów. Dlatego też początkujący użytkownik powinien mieć świadomość ograniczonego zakresu stosowalności poszczególnych metod oraz wielkości możliwych błędów i powinien konsultować wątpliwości z bardziej zaawansowanymi specjalistami.

Chociaż w Polsce wydano dotąd kilkanaście podręczników chemii kwantowej, to brak było dotąd opracowania skierowanego do studentów innych specjalności, zawierającego oprócz krótkiego opisu najpopularniejszych metod obliczeniowych także liczne przykłady



praktycznych zastosowań z zakresu chemii organicznej. Luka ta może być wypełniona przez niniejsze opracowanie, które można polecić studentom i doktorantom zainteresowanym zastosowaniami chemii kwantowej w chemii organicznej, biochemii i biologii oraz inżynierii materiałowej.

W. Andrzej Sokalski  
Zakład Modelowania Molekularnego i Chemii Kwantowej  
Politechniki Wrocławskiej

# Przedmowa

Drodzy Czytelnicy, oddajemy do Waszych rąk opracowanie, które powstało na podstawie prowadzonych na Wydziale Chemii UMK zajęć oraz naszych doświadczeń zgromadzonych w ciągu lat pracy w zespołach interdyscyplinarnych. Wszędzie dookoła — także w grupach eksperymentalnych naszego Wydziału, sąsiedniego Wydziału Biologii i wśród zaprzyjaźnionych farmaceutów zza miedzy — istnieje silna potrzeba stosowania narzędzi chemii obliczeniowej. Powodują to nie tylko rosnące ceny odczynników, ale również prosta ciekawość świata i chęć zrozumienia go choć trochę lepiej. Zainteresowany obliczeniami eksperymentator ma do wyboru samodzielne próby wykorzystania dostępnego oprogramowania lub nawiązanie kontaktu z osobą, która może mu w tym pomóc (nazywaną w dalszym tekście obliczalnikiem, zajmującą się stosowaniem narzędzi chemii obliczeniowej do rozwiązywania problemów chemicznych, w odróżnieniu od teoretyka, którego pasją i pracą jest rozwijanie metod chemii kwantowej)<sup>1</sup>. W pierwszym przypadku łatwo trafić na odpowiednie oprogramowanie dostępne nawet za darmo, ale jego instalacja i zastosowanie do badanego problemu już nie zawsze są proste i intuicyjne dla osoby, której praca toczy się w laboratorium chemicznym. Drugi sposób powinien więc mocno

---

<sup>1</sup>To sztuczne rozróżnienie ma wyłącznie na celu zwrócenie uwagi Czytelnika-eksperymentatora, że „tych innych” także interesuje przyroda jako taka, a nie wyłącznie jej opis czysto matematyczny. Najczęściej zamiłowanie do przyrody napędza działania również wyróżnionych tu teoretyków, a zwykle oprócz rozwoju metod testują i stosują je oni do modelowania między innymi zjawisk chemicznych, czyli są równocześnie obliczalnikami.

ułatwić życie eksperymentatora. Jednak nie zawsze oczywiste jest, gdzie szukać kontaktu. Najprostsze rozwiązania — rozejrzenie się dookoła i poszukanie wokół siebie kogoś, kto posługuje się sprawnie narzędziami chemii obliczeniowej — nie zawsze pierwsze przychodzi do głowy. Ponadto pojawiają się wątpliwości dotyczące komunikacji i obaw przed ewentualną rozmową ze względu na wynoszoną jeszcze ze szkoły, a potem kultywowaną na studiach także na kierunkach chemicznych i farmaceutycznych niechęć do matematyki i narzędzi matematycznych. Eksperymentator po studiach chemicznych, który ma za sobą kurs matematyki i chemii kwantowej i obydwa te egzaminy często wspomina nieprzyjemnie, nie myśli swobodnie o przyjaznych kontaktach z osobami, które mogą od niego wymagać znów tych samych skomplikowanych rzeczy i mówić do niego mało zrozumiałym językiem. Konieczne zatem jest odmitologizowanie metod chemii obliczeniowej i wypracowanie wspólnego języka pomiędzy eksperymentatorami i obliczalnikiem. Wymaga to współpracy obu stron: eksperymentator musi umieć przedstawić swój problem w sposób konkretny i umożliwiający jego analizę numeryczną, natomiast obliczalnিক — dobrać odpowiednie narzędzia do badanego problemu. Zatem eksperymentator musi wykazać choćby minimalną znajomość możliwości chemii obliczeniowej, aby umieć wyrazić swoje potrzeby. Uniwersyteckie kursy chemii kwantowej są wysoce zmatematyzowane i dotyczą zagadnień chemii *stricte* teoretycznej. Jak na ironię, taki kurs kończy się zwykle tam, gdzie zaczynają się zainteresowania organika — na układach dwu-, a w najlepszym przypadku kilkuatomowych. Nie ułatwia to więc życia adepta technik obliczeniowych pracującego na co dzień eksperymentalnie, ponieważ nie wskazuje wprost związków wyprowadzanych pracowicie równań z pożądanym współczynnikiem podziału pomiędzy oktanol i wodę czy informacją o skręcalności właściwej badanej cząsteczki<sup>2</sup>. Z drugiej strony, jeżeli eksperymentator

---

<sup>2</sup>Chociaż bez kursu chemii kwantowej trudno rozumieć budowę atomu i cząsteczki i zawłości ich zachowania w środowisku reakcji.